Potentialdifferenzen, Korrosion und Verfärbung an Lötstellen der Palladium-Silberlegierungen

Franz Kobligk

M 277

Aus dem Laboratorium für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie
des Zahnärztlichen Instituts der Universität Berlin
Direktor: Professor Dr. Schoenbeck

Potentialdifferenzen, Korrosion und Verfärbung an Lötstellen der Palladium-Silberlegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
an der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Vorgelegt von

Franz Kobligk

approb. Zahnarzt in Berlin

Tag der Promotion: 29. September 1937

Buchdruckerei Dr. W. und E. Brönner, Potsdam-Nowawes

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin
Dekan: Prof. Siebeck
Referent: Prof. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0205

Die Tatsache, daß beim Vereinigen von Legierungen bei verschiedenartigem Aufbau im Munde Potentialdifferenzen auftreten, gab Veranlassung, das Verhalten der Lötstellen an Blechen, die aus Silber-Palladiumlegierungen mit mehr oder weniger großen Goldzusätzen bestehen, einer Prüfung zu unterziehen, zumal im nationalwirtschaftlichen Interesse bei der heutigen Goldknappheit der Verwendung dieser Materialien eine erhöhte Bedeutung zukommt. Da also Goldlegierungen nicht mehr in beliebiger Menge zur Verfügung stehen, muß man Umschau nach Legierungen halten, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zumindest den Goldlegierungen nicht nachstehen. Das Naheliegendste war es, bei neuen Legierungen die Silberkomponente als Ausgangsmaterial zu gebrauchen. Da das Silber durch den Schwefelwasserstoff im Munde verfärbt wird, wurde die Farbbeständigkeit der Silberlegierungen durch Palladiumzusatz bis zu 30% erzielt. Die für zahnärztliche Zwecke erforderliche Verarbeitung wurde durch Goldzusatz erreicht. Da die Legierungen durch das Palladium zu weich und nicht vergütbar waren, trugen Zusätze von Kupfer, Zink und geringste Mengen Eisen wesentlich zur gewünschten Härtung bei. Da von einigen Herstellern dieser Legierungen angegeben wurde, mit Goldlot zu löten, einzelne Firmen dagegen Speziallote herausbrachten, war es von Interesse zu wissen, wie sich diese Speziallote verhalten.

Zu diesem Zweck wurden Korrosionsmessungen bei den Lotlegierungen an

Alba
Phöbus
Palla
Pedagan
Palliag 34
Palliag 36 vorgenommen.

Da jedes Lot in langsam abgekühltem und auch in abgeschrecktem Zustande geprüft werden sollte, wurde ein Stück Lot auf Rotglut erhitzt und dann langsam abgekühlt, während das zweite Stück Lot gleicher Art wiederum nach Erhitzen in Eiswasser abgeschreckt wurde. Um nun festzustellen, wie das Lot sich gegenüber dem Werkstoffmetall verhält, wurden Korrosionsversuche in folgender Art durchgeführt:

Zunächst wurden die zwei Bleche, das Kronenblech und das Stück Lot, beide von quadratischer Form von der Größe $2{,}5^2$ cm und etwa 0,25 mm Stärke von etwa anhaftendem Schmutz und der Oxydschicht durch Sandpapier und nachfolgendem Abspülen mit Alkohol sowie Trocknen mit einem sauberen Tuch sorgfältig gereinigt. Beide Bleche wurden darauf bis auf $^1/_{10\,000}$ g genau abgewogen. Diese so vorbehandelten gereinigten und abgewogenen Bleche, d. h. Kronenblech und Lot, wurden mit einem Faden eng aneinander gebunden und schwebend in einem Gläschen, das mit einem die Bleche vollständig bedeckenden

Elektrolyten angefüllt war, fünf Tage lang im Brutschrank, dessen Temperatur ständig auf 37° gehalten wird, aufbewahrt. Die Temperatur von 37° entspricht ungefähr der des Mundes. Als Elektrolyt wurde 1%ige Milchsäure und 0,25%ige Kochsalzlösung, die für diese Art der Korrosionsmessung sich allgemein eingebürgert hat, benutzt. Nach Ablauf von fünf Tagen wurden die Bleche aus der Lösung herausgenommen und nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung mit Alkohol erneut gewogen. Keines von den untersuchten Kronenblechen zeigte auch nur die geringste Differenz zur ersten Wägung, während bei den verschiedenen Loten ein Gewichtsverlust, wenn auch nur in geringem Maße, festzustellen war.

Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle I festgelegt.

Tabelle I

Korrosion in 1% Milchsäure und 0,25% Kochsalzlösung
5 Tage im Brutschrank
2 Bleche in quadratischer Form von 0,25 mm Stärke
(Kronenblech und Lot) von der Größe 2,5×2,5 cm

	Kronenblech	Lot	Verlust pro die pro qcm	
	1,825	1,6411	0,00001	langsam
Alba:	ohne Verlust	Verl.: 0,0005		abgekühlt
	1,825	1,6406	0,00001	
Alba:	ohne Verlust	Verl.: 0,0006		abgeschreckt
	1,8508	2,3276	0,00002	langsam
Phöbus:	ohne Verlust	Verl.: 0,0008		abgekühlt
	1,8508	2,3268	0,00003	
Phöbus:	ohne Verlust	Verl.: 0,0011		abgeschreckt
	2,025	3,0258	0,00001	langsam
Palla:	ohne Verlust	Verl.: 0,0003		abgekühlt
	2,025	3,0255	0,00001	
Palla:	ohne Verlust	Verl.: 0,0005		abgeschreckt
	1,92	1,6095	0,00001	langsam
Pedagan:	ohne Verlust	Verl.: 0,0008		abgekühlt
	1,92	1,6087	0,00002	
Pedagan:	ohne Verlust	Verl.: 0,001		abgeschreckt
	1,736	2,3611	0,00003	langsam
Palliag 34:	ohne Verlust	Verl.: 0,0014		abgekühlt
	1,736	2,3597	0,00003	
Palliag 34:	ohne Verlust	Verl.: 0,0015		abgeschreckt
	1,7032	2,2646	0,00001	langsam
Palliag 36:	ohne Verlust	Verl.: 0,0004		abgekühlt
	1,7032	2,2642	0,00002	
Palliag 36:	ohne Verlust	Verl.: 0,0007		abgeschreckt

Bei dem zweiten Korrosionsversuch wurde in folgender Art vorgegangen:

Kronenringe wurden aus dem Blech gebogen und mit dem von der Firma gelieferten Speziallot gelötet. Das erste Mal wurde der eben gelötete Ring in Eiswasser abgeschreckt, während der zweite gelötete Ring langsam erkaltete. Die Ringe wurden an der der Lotnaht gegenüberliegenden Stelle aufgeschnitten und, wie vorher beschrieben, getrocknet und gewogen, im Brutschrank bei 37° fünf Tage lang im Elektrolyten (1%ige Milchsäure und 0,25%ige Kochsalzlösung) aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurden die Bleche aus der Lösung herausgenommen und nach Reinigung und Trocknung mit Alkohol erneut gewogen. Der Gewichtsverlust ergab den Korrosionswert, d. h. nach Errechnung der Oberfläche des Ringes konnte die in Lösung gegangene Metallmenge in qcm pro Tag errechnet werden. Die festgestellten Werte, die sich im ungünstigsten Falle in der vierten Dezimale bewegten, sowohl bei den abgeschreckten als auch bei den langsam abgekühlten Blechen, sind für die Praxis ebenfalls belanglos. Da die vorhandenen Werte zu klein sind, ist die Berechnung gegenstandslos. Dem Versuch wurden zwei entsprechende Kontrollversuche angegliedert. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle II festgelegt.

Tabelle II

	langsam abgekühlt:	abgeschreckt:	Korrosion der gelöteten Bleche in g pro die pro qcm	
			pro die	pro qcm
Alba:	1. ohne Verlust	ohne Verlust		
Alba:	2. ohne Verlust	ohne Verlust		
Alba:	3. ohne Verlust	ohne Verlust		
Phöbus:	1. ohne Verlust	0,000011		0,000006
Phöbus:	2. ohne Verlust	0,000022		0,000012
Phöbus:	3. 0,00001	0,00001	0,000003	0,000003
Palla:	1. ohne Verlust	ohne Verlust		
Palla:	2. ohne Verlust	ohne Verlust		
Palla:	3. ohne Verlust	ohne Verlust		
Pedagan:	1. ohne Verlust	ohne Verlust		
Pedagan:	2. ohne Verlust	ohne Verlust		
Pedagan:	3. ohne Verlust	ohne Verlust		
Palliag 34:	1. ohne Verlust	0,00069		0,0005
Palliag 34:	2. ohne Verlust	0,00002		0,000007
Palliag 34:	3. 0,00003	0,00007	0,000025	0,00006
Palliag 36:	1. 0,000001	ohne Verlust	0,000001	
Palliag 36:	2. 0,00002	0,00001	0,000012	0,000006
Palliag 36:	3. ohne Verlust	0,000504		0,00005

Was ergibt sich aus den Korrosionsversuchen?

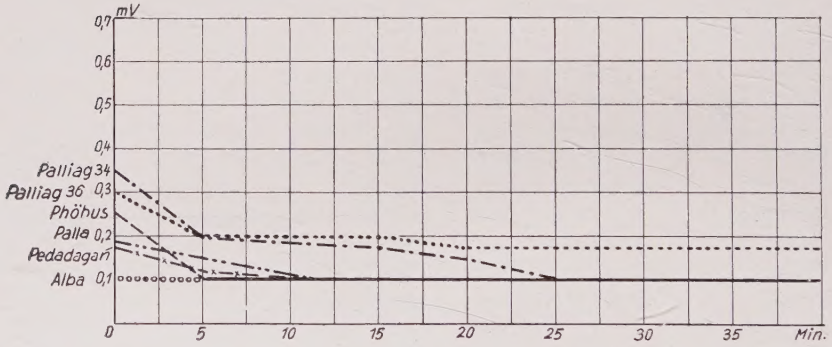
Die chemische Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Säuren war bei den untersuchten Loten genügend hoch. Allerdings handelt es sich hierbei um Versuche, die sich nur über eine kurze Zeit erstrecken. Es wurden nunmehr Spannungsmessungen vorgenommen, um festzustellen, ob bemerkenswerte Spannungsunterschiede zwischen Lot und Werkstück auftreten, die bei langer Wirkungsdauer sich als schädlich erweisen können.

Messungen des Arbeitsstromes

Die erste Messung erfolgte gegen Feingold. Die auftretenden Ströme wurden in folgender Art gemessen: Ein Stück Blech aus Feingold und ein ebenso großes Stück Lotblech wurden gleichzeitig in eine Schale getaucht, die mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt war. An die Bleche wurden zwei Kabel angeschlossen, die in Verbindung mit einem Millivoltmeter standen. Der zuerst auftretende Ausschlag des Pendels wurde gemessen und im Abstand von fünf Minuten der jeweilige Zeigerstand abgelesen. Die Werte sind aus den beigefügten Kurven ersichtlich (Tabelle III).

Tabelle III

Feingold — Lot



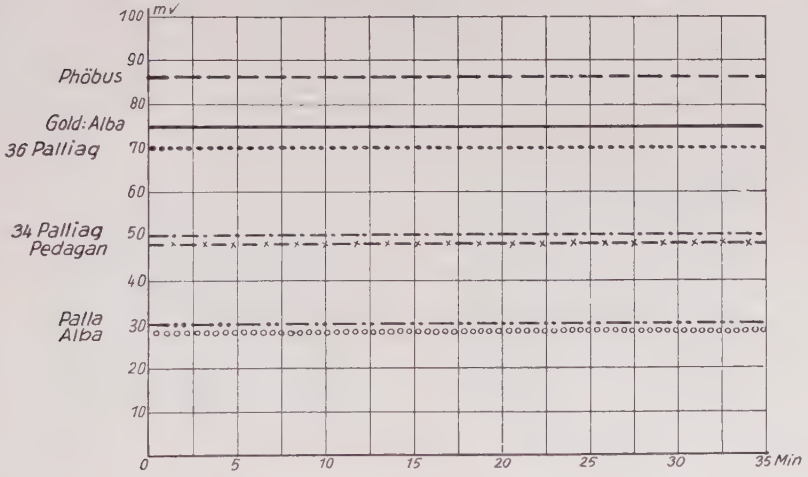
Nach einem innerhalb von fünf Minuten stattgefundenen Abfall blieb eine konstante Spannung von durchschnittlich 0,1 Millivolt erhalten. Bei dem Lot Palliag 36 handelte es sich um 0,17 Millivolt Spannung, während Albalot zu Feingold ohne Spannungsabfall 0,1 Millivolt zeigte. Diese Werte sind praktisch völlig bedeutungslos, da sie äußerst gering sind, und sie beweisen, daß Gesundheitsgefährdung der Patienten durch die Lotstellen an Prothesen nicht zu befürchten ist.

Um das absolute Potential von Kronenblech und dem entsprechenden Lot zu messen, wurde ein Element aus den zwei Blechen hergestellt. Als Elektrolyt diente eine 0.5%ige Milchsäure. Beide Bleche, die in eine mit dem Elektrolyten halb gefüllte Schale tauchten, wurden durch je ein Kabel mit dem von der Firma Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. gelieferten Apparat „Pehawi" verbunden.

Es handelt sich um einen Schleifdrahtkompensator, bei dem auf elektrometrischem Wege durch Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) einer Elektrodenkette die Untersuchung erfolgt. Diese Messungen müssen stromlos erfolgen, da die Kette bei Stromentnahme ihre EMK ändert. Mit dem Pehawi wird daher die EMK gegen einen Spannungsabfall kompensiert, der von einem bestimmten Strom (IH) der Batterie B am Schleifdraht D erzeugt wird. (Einstellung des Hilfsstromes IH unter Verwendung des Galvanometers G als Strommesser.) Die Kompensation erfolgt durch Verschieben der Schleifbürste K unter Benutzung des Galvanometers als O-Instrument. Die Stellung der Bürste wird an den direkt in Millivolt geeichten Skalen abgelesen. Das Ergebnis dieser Messungen ist aus Tabelle IV ersichtlich.

Tabelle IV

Absolutes Potential: Blech und Lot



Lote und Legierungen

Um das kristalline Gefüge der Lote zu prüfen, wurden Schliffe angefertigt. Lotbleche sowie Gußstücke aus Lot wurden mit Hilfe von Sandpapier glatt geschliffen und in einem elektrisch beheizten Vorwärm-

ofen bei 600° C vergütet. Eine Oxidation hatte bei den Loten Alba und Palla nicht stattgefunden, dagegen bei den übrigen untersuchten Loten. Die polierten Schliffe wurden mit einer Mischung von Cyankali und Ammonpersulfat vorsichtig angeätzt, um eine allzu schnelle Oxydation

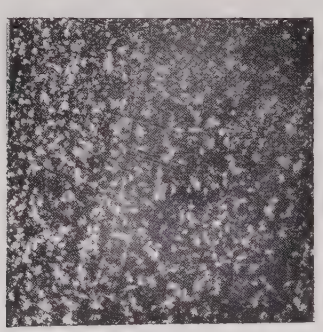


Abb. 1

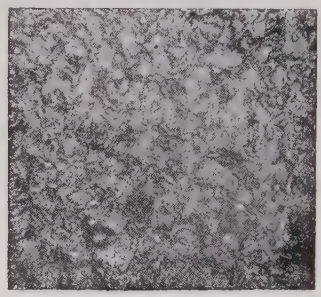


Abb. 2

zu vermeiden. Die Gefügebilder sind in Abbildung 1 und 2 für Pedaganlot und Albalot wiedergegeben. Eine homogene Struktur weist in Abbildung 3 das Schliffbild des Pallalotes auf, bei dem die Grenzen der großgewachsenen Kristalle deutlich hervortreten. Bei den interkristallinen Einlagerungen handelt es sich vermutlich um Oxidationseinschlüsse der der Legierung zugesetzten Metalle wie Antimon, Cadmium, Zinn usf.

Abbildung 4 bezieht sich auf das von der Firma Wieland hergestellte Phöbuslot. Die von der Firma Degussa zur Verfügung gestellten Schliff-

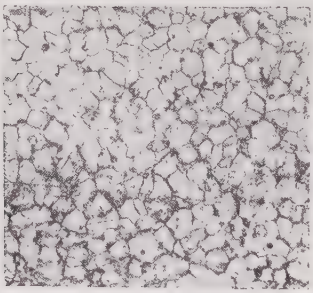


Abb. 3

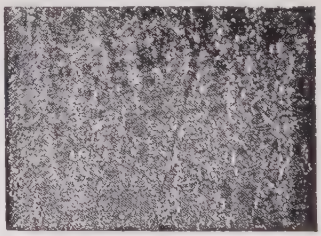


Abb. 4

bilder von den Loten Palliag 34 und Palliag 36 zeigen ausgesprochene Homogenität, siehe Abbildung 5 und 6. Im Schliffbild von Palliaglot 36 ist an einigen Stellen deutlich die Bildung von Zwillingskristallen erkennbar. Da beim Abschrecken von gelöteten Pallalegierungen eine

starke Sprödigkeit auftrat, die die Herstellung diesbezüglicher Schliffbilder nicht erlaubte, wurde ein Schliff einer Pallalegierung nach sechsstündigem Vergüten bei 600° C angefertigt. In Abbildung 7 ist die Struktur der Pallalegierung zu ersehen. Pallablech, ohne Lotnaht, im

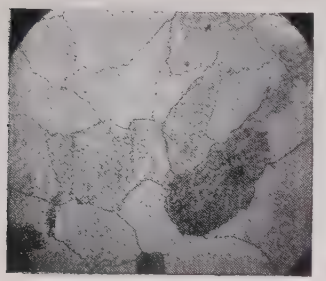


Abb. 5

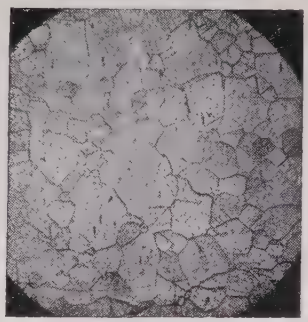


Abb. 6

abgeschreckten Zustande, weist starke Lunkerbildungen auf (Abbild. 8). Eine unsachgemäße Wärmebehandlung und Bearbeitung des Werkstückes würde dasselbe völlig unbrauchbar machen.

Lötstellen

Die nachfolgenden Abbildungen beziehen sich auf Lötstellen. Zunächst wurden zwei Stücke Kronenblech an den aneinander zu lötenden

Abb. 7

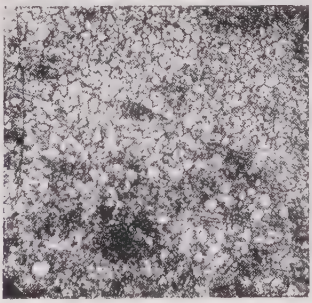


Abb. 8

Stellen parallel gefeilt, angefrischt und auf einer Anrührplatte mit Klebewachs nebeneinander fixiert. Die beiden Bleche wurden in Einbettungsmasse eingebettet, vorgewärmt und mit dem dazugehörigen Speziallot zusammengelötet. Die Lötung wurde auf dem Asbestblock

mit der Fletcherpistole vorgenommen. Beim ersten Versuch kühlten die gelöteten Bleche unter der Porzellanschale auf dem Asbestblock langsam ab, beim zweiten Versuch dagegen wurden die eben gelöteten Bleche in einer mit Eiswasser gefüllten Schale abgeschreckt. Die Bleche wurden

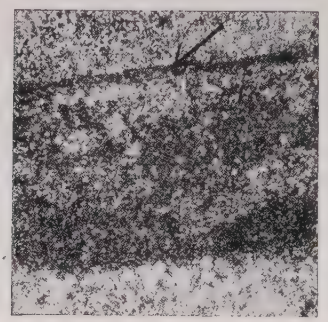


Abb. 9

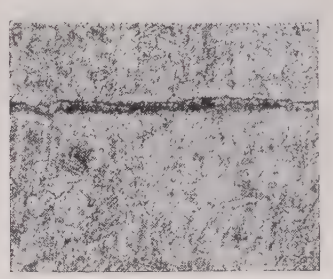


Abb. 10

mit nacheinander feiner werdenden Sandpapieren plan geschliffen und mit geschlämmter Tonerde poliert. Um die kristalline Struktur sichtbar zu machen, wurde mit Cyankali und H_2O_2 geätzt. Die Untersuchung der von den Lötstellen angefertigten Schliffbilder führte zu folgendem Ergebnis: Die Palladium-Silberlote neigen zum leichten Überfließen. Deshalb wird vorgeschlagen, die Werkstücke durch einen gezogenen Graphitstrich von der eigentlichen Lötstelle zu trennen (siehe Abbildung 9).

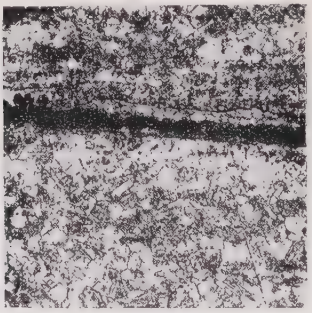


Abb. 11

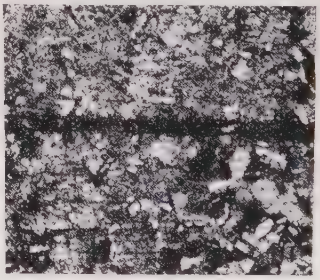


Abb. 12

Die Werkstücke sind möglichst eng aneinander zu bringen, und es ist möglichst wenig Lot zu gebrauchen.

Die langsam erkalteten Lotstellen weisen von den abgeschreckten große Unterschiede auf. Bei den abgeschreckten ist keine Gelegenheit

zum Ineinanderwachsen gegeben. Die Zonen Werkstück—Lotnaht—Werkstück sind bei den abgeschreckten Lotstellen deutlich abgesetzt und es treten sogar innerhalb des Lotes größere Lunker auf (siehe Abbildungen 10—13). Ein besonders gutes Hineinwachsen des Lotes in das

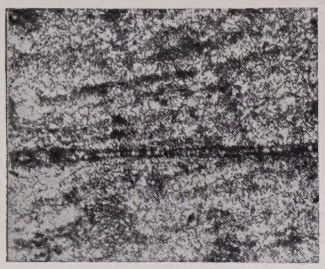


Abb. 13

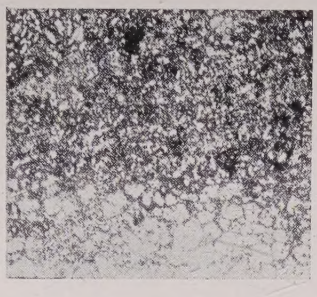


Abb. 14

Werkstück beim langsamen Erkalten ist bei der Phöbuslötstelle in Abbildung 14 sichtbar. Das gleiche gilt von der Albalotstelle. Eine tiefgehende Verzahnung hat zwischen Lot- und Werkstück stattgefunden, wodurch weitgehende mechanische Haltbarkeit gewährleistet wird. Das Lot zeigt eine dem Werkstück äußerst ähnliche kristalline Struktur Die Lote Pedagan, Palliag 34 und 36, die beim sachgemäßen Verarbeiten durch ihre kristalline Struktur befriedigen, sind jedoch äußerst empfindlich beim schnellen Erkalten bzw. beim Abschrecken. Es treten Risse und Lunker auf, zumindestens ist das Lot gegenüber dem Werkstück sehr scharf abgesetzt.

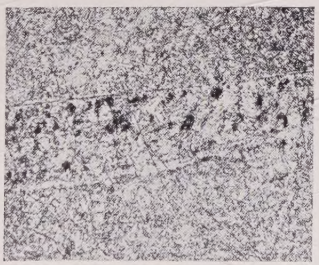


Abb. 15

Über die Verarbeitung ist zu sagen, daß die Lote Alba und Pedagan sich besonders gut löten lassen, da sie hohe Temperaturen ohne irgendwelche Schäden zulassen. Vorsichtiger schon ist mit Palla und Phöbuslot sowie Palliag 36 zu verfahren, um ein Verbrennen des Lotes zu ver-